

На правах рукописи

АЛЯБЫШЕВА Ирина Владимировна

**ТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОНО- И ГЕТЕРОФАЗНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$**

02.00.04-физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург 2013

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель

доктор химических наук,
старший научный сотрудник,
Анимица Ирина Евгеньевна

Официальные оппоненты

Красненко Татьяна Илларионовна
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт химии твердого тела
УрО РАН,
ведущий научный сотрудник
лаборатории оксидных систем

Зуев Андрей Юрьевич
доктор химических наук, доцент,
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», профессор
кафедры физической химии

Ведущая организация

ФГБУН Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург

Защита состоится 21 июня 2013 года в 12-00
на заседании диссертационного совета Д 212.285.23
на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51,
зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский
федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Автореферат разослан 17 мая 2013

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Неудачина Л.К.

Актуальность. В настоящее время высокотемпературный протонный транспорт в сложных оксидах является одним из интенсивно развивающихся направлений исследований [1]. Интерес к изучению твердых электролитов с высокотемпературной протонной проводимостью обусловлен возможностью их практического использования в качестве функциональных материалов для различных электрохимических устройств – топливных элементов, электролизеров для получения водорода из водяного пара, а также в водородных сенсорах и приборах дозированной подачи водородосодержащих газов [2].

Большинство известных высокотемпературных протонных проводников – это соединения со структурой перовскита или производной от нее. К настоящему времени наиболее подробно изучен класс примесных протонных проводников – это допированные цераты и цирконаты щелочноземельных металлов [3]. Менее изучены высокотемпературные протонные проводники структурно некомплектные по кислородной подрешетке. К таким фазам относятся сложные оксиды со структурой браунмиллерита $A_2B_2O_5[V_O^x]_1$. Как перспективный кислородный и протонный проводник в литературе описан индат бария $Ba_2In_2O_5$. Однако высокие значения кислородной проводимости достигаются для него лишь выше 930°C , где вакансии кислорода разупорядочены. Поэтому существенный интерес вызывает возможность стабилизации разупорядоченной структуры до более низких температур, при которых происходит образование протонных носителей и формирование протонной проводимости. В этой связи важным также является исследование кислородного и протонного транспорта в их взаимосвязи друг с другом.

Одним из способов влияния на физико-химические свойства соединений, в том числе на возможность стабилизации той или иной структурной модификации, является замещение атомов исходной оксидной матрицы на атомы иного радиуса или валентности. Так, *изовалентное* допирование катионной подрешетки может влиять на процессы упорядочения за счет иных размерных характеристик. Введение *гетеровалентных* заместителей (донорного типа) приводит к уменьшению числа вакантных позиций кислорода, что также обуславливает возможность стабилизации разупорядоченной структуры. Такие типы замещений успешно реализованы, и полученные фазы уже успели зарекомендовать себя как перспективные материалы для электрохимических устройств. В частности, показана возможность использования $BaLaIn_2O_{5.5}$ в качестве электролита для топливного элемента [4], а на основе керамики $Ba_3In_2ZrO_8$ проведены успешные испытания сенсора влажности [5].

Существует и принципиально другая возможность влияния на физико-химические свойства соединений – это введение инертной гетерогенной добавки, то есть создание на основе соединений композиционных материалов. Данный метод широко применяется для низкотемпературных протонных твердых электролитов [6], однако для высокотемпературных протоников практически не описан.

Таким образом, поиск твердых электролитов с перовскитоподобной структурой и их комплексная физико-химическая аттестация является актуальной задачей как с фундаментальной, так и практической точки зрения.

Работа выполнялась в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № 14.740.11.1292), Федеральной целевой программы «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (ГК № 11.519.11.6002) и темы Научно-исследовательской работы в рамках государственного заказа «Разработка физико-химических основ создания и применения новых гибридных, композитных и наноматериалов» (НИР 3.1886.2011).

Целью работы являлось изучение влияния гомогенного и гетерогенного допирования $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ на процессы гидратации и транспортные свойства, в частности на кислородно-ионную и протонную проводимость.

В рамках сформулированной цели были поставлены следующие **задачи**:

- синтез твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ и получение композитов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$), изучение их кристаллической структуры;
- исследование термических свойств гидратированных образцов и идентификация фазовых переходов, определение степени гидратации в зависимости от состава;
- установление форм кислородно-водородных групп;
- изучение общей электропроводности при варьировании состава в интервале температур 300–1000°C в атмосферах с различным парциальным давлением кислорода и паров воды, дифференциация проводимости на составляющие (кислородно-ионную, протонную, электронную);
- изучение возможности применения керамики на основе полученных образцов в качестве электролита для датчика влажности.

Научная новизна работы:

На основе комплексного физико-химического анализа изучены твердые растворы $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ ($0.00 \leq x \leq 0.45$) и $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ ($0.00 \leq x \leq 0.67$), для которых выявлены закономерности влияния природы и концентрации допанта на способность к поглощению воды из газовой фазы и формирование ионной проводимости.

Впервые показано, что степень гидратации твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ уменьшается с ростом x и зависит от координационного предпочтения иона-допанта.

Определен состав кислородно-водородных групп гидратированных фаз и идентифицированы фазовые переходы, обусловленные процессом гидратации.

Впервые проведено исследование транспортных характеристик твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ при варьировании в широких пределах параметров среды ($300 \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$; $10^{-20} \leq p\text{O}_2 \leq 0.21 \text{ атм}$; $3.5 \cdot 10^{-5} \leq p\text{H}_2\text{O} \leq 2 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$), что позволило провести разделение общей проводимости на парциальные вклады и выявить области доминирования ионных носителей тока.

Впервые доказано, что при введении Al^{3+} и W^{6+} на место In^{3+} , рост кислородно-ионной и протонной проводимостей обусловлен увеличением подвижности ионных носителей, как результат статистического расположения вакансий кислорода.

Впервые изучены электрические свойства перовскитов Ba_2InMO_6 ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) и установлен смешанный (ионно-электронный) характер проводимости.

Впервые проведено исследование транспортных и термических свойств композитов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) ($0.00 < x < 1.00$), для которых обнаружен композитный эффект, проявляющийся в резком увеличении ионной (O^{2-} , H^+) проводимости.

Практическая значимость:

Комплексное физико-химическое исследование допированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ позволило определить составы с наибольшей величиной ионной проводимости, сравнимой с проводимостью известных твердых O^{2-} и H^+ -электролитов (допированные ZrO_2 и BaCeO_3).

Проведены испытания керамики на основе $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ (~2000 ч.) в качестве функционального элемента H_2O -сенсора резистивного типа.

Личный вклад автора: синтез образцов, постановка и проведение большинства экспериментальных исследований, обработка и интерпретация полученных результатов. Ряд исследований выполнен совместно с сотрудниками ИВТЭ и ХТТ УрО РАН (КРС, РЭМ).

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на XVII, XVIII, XIX, XX, XXI и XXII Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012); на XVI международной молодежной научной конференции «Туполевские чтения» (г. Казань, 2008); на XVII и XVIII Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва, 2010, 2011); на Всероссийских международных научно-практических конференциях с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (г. Улан-Удэ, 2010, 2011); на 10-ом Международном Совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черноголовка, 2010); на Шестой Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики» (г. Санкт-Петербург, 2010); на Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» (г. Черноголовка, 2011); 18th International Conference on Solid State Ionics (Warszawa, Poland, 2011); на XIV и XV Международном междисциплинарном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (г. Сочи, 2011, 2012); на Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах в рамках всероссийского фестиваля науки (г. Казань, 2011); на VIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики - ЭХЭ-2011» (г. Саратов, 2011); на Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (г. Екатеринбург, 2012).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 4 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 22 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из шести глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 147 страницах, работа содержит 7 таблиц, 91 рисунок и список литературы из 106 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приведен обзор литературных данных о структуре сложного оксида $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и его транспортных свойствах, как кислородно-ионного и протонного проводника. Представлены литературные данные о структуре и свойствах твердых растворов, образующихся на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ при допировании В-подрешетки изо- и гетеровалентными ионами. Данные по гидратации проанализированы с точки зрения влияния координационных предпочтений В-элементов в In-подрешетке $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ на возможность поглощения паров воды из газовой фазы. Отмечено, что большинство работ проведено в атмосфере с неконтролируемой влажностью, что не позволяет выделить вклады кислородно-ионного и протонного переноса. Кратко изложены данные по проводимости некоторых композитных материалов.

Во второй главе описаны экспериментальные методики, использованные в настоящей работе.

Образцы состава $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$, ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{W}^{6+}$) были получены методом твердофазного синтеза из карбонатов и оксидов BaCO_3 , In_2O_3 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 в температурном интервале 800-1300°C. Для электрических измерений порошки были спрессованы в таблетки и отожжены при температуре 1300°C в течение 10 или 24 часов (для $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$, соответственно). Композиты $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) отжигали при 1400°C в течение 24 часов. Плотность керамики составила в среднем 80–90%.

Для установления влияния влажности на структуру $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$ образцы предварительно обрабатывались в атмосфере с пониженным значением парциального давления паров воды $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм («сухая атмосфера») и повышенным – $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм («влажная атмосфера»).

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре BrukerD8 Advance в CuK_α – излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА (ЦКП ИЕН УрФУ). Съемку вели при комнатной температуре в двух режимах: в интервале углов $2\theta = 15^\circ - 65^\circ$ с шагом $0.05^\circ\theta$ и экспозицией 1 секунда – для контроля фазового состава продуктов синтеза, а также в интервале углов $2\theta = 15^\circ - 90^\circ$ с шагом $0.05^\circ\theta$ и экспозицией 5 секунд – для уточнения параметров структуры методом полнопрофильного анализа Ритвельда с применением программы Fullprof.

Морфология поверхности (порошков и спеченной керамики) и состав образцов были исследованы с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионной приставки JEOL JED 2300. Экспериментальные данные были получены в лаборатории структурного и фазового анализа института Химии твердого тела УрО РАН. Для всех синтезированных фаз катионный состав по всем элементам сохраняется в пределах близких к ошибке измерений 1-3%.

Спектры комбинационного рассеяния света (КР) предварительно осушенных, либо гидратированных образцов были сняты на спектрометре Renishaw U1000 (Ar^+ лазер, $\lambda=514.5$ нм) в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Исследования термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx, совмещенном с масс-спектрометром NETZSCH QMS 403C Aëolos, в режиме нагрева-охлаждения ($10^\circ/\text{мин}$) в атмосфере Ar . Отдельные измерения были проведены на термовесах Pyris 1 TGA Perkin-Elmer в режиме нагрева-охлаждения ($2^\circ/\text{мин}$) в атмосфере влажного Ar .

Инфракрасные (ИК) спектры получали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне частот $500 - 4000 \text{ см}^{-1}$ методом диффузного отражения в ЦКП ИЕН УрФУ.

Электропроводность образцов была изучена методом электрохимического импеданса двухконтактным методом с использованием измерителя параметров импеданса Elinx Z-1000P на переменном токе в частотном интервале $0.1 \text{ Гц} \div 1 \text{ МГц}$ при варьировании температуры, парциального давления кислорода и паров воды в атмосфере. Полученные результаты обрабатывали с помощью программы ZView.

В третьей главе описаны исследования структуры, термических и электрических свойств образцов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$).

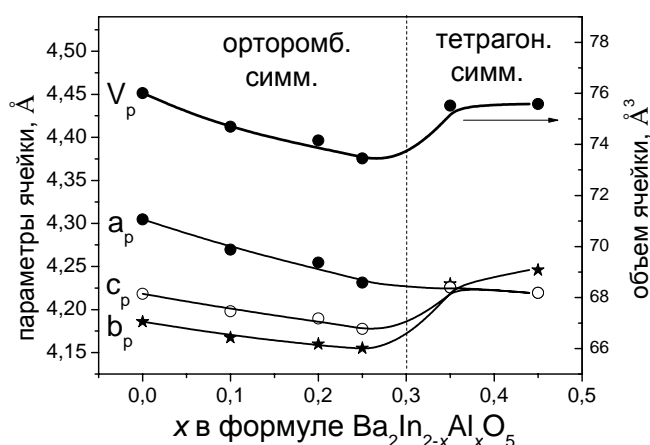


Рис. 1. Параметры и объем элементарной ячейки твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$, приведенные к параметрам перовскитной ячейки

x вплоть до $x \leq 0.25$ (рис. 1). Увеличение параметров решетки для $x \geq 0.35$ связано с изменением симметрии твердых растворов и статистическим расположением

Показано, что область гомогенности ограничивается интервалом $0.00 \leq x \leq 0.45$. Твердые растворы $0.00 \leq x \leq 0.25$ характеризуются орторомбической симметрией (пр.гр. $Icmm$); $0.35 \leq x \leq 0.45$ имеют тетрагональную симметрию (пр.гр. $I4cm$), что предполагает статистическое распределение вакансий кислорода. В связи с меньшим радиусом допанта Al^{3+} по сравнению с In^{3+} параметры и объем элементарной ячейки закономерно уменьшаются с ростом

вакансий кислорода. Для наглядности параметры и объем элементарной ячейки твердых растворов приведены к параметрам перовскитной ячейки: $a_p=a/\sqrt{2}$, $b_p=b/4$, $c_p=c/\sqrt{2}$.

При гидратации происходит преобразование структуры твердых растворов $Ba_2In_{2-x}Al_xO_5 \cdot nH_2O$ – симметрия становится тетрагональной (пр.гр. $P4/mmm$). Используемая формула $Ba_2In_{2-x}Al_xO_5 \cdot nH_2O$ не отражает реальных форм кислородно-водородных групп, однако удобна при сравнении количества поглощенной воды.

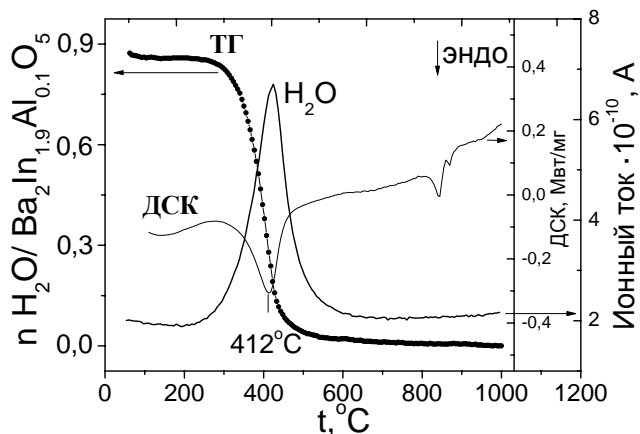


Рис. 2. Данные синхронного термического анализа и масс-спектрометрических исследований гидратированного образца состава $Ba_2In_{1.9}Al_{0.1}O_5 \cdot nH_2O$

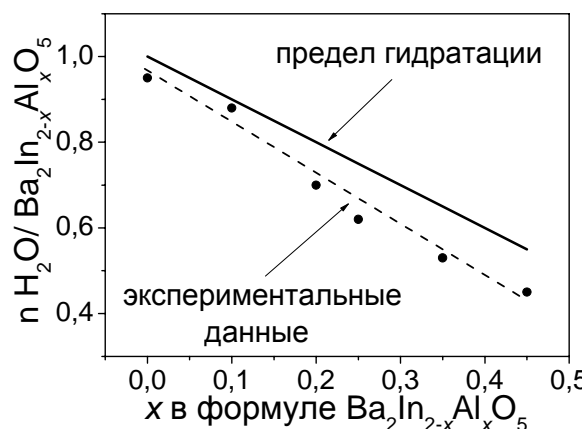


Рис. 3. Зависимость степени гидратации от состава твердого раствора $Ba_2In_{2-x}Al_xO_5 \cdot nH_2O$

По данным ТГ установлено, что при нагреве – охлаждении во влажной атмосфере происходит обратимое изменение массы твердых растворов $Ba_2In_{2-x}Al_xO_5$, обусловленное удалением воды из структуры сложных оксидов (рис. 2). Степень гидратации уменьшается при увеличении содержания алюминия, несмотря на сохранение номинального количества кислородных вакансий.

С точки зрения кристаллохимического подхода возможность гидратации определяется способностью трансформации тетраэдров в октаэдры. Так как Al^{3+} в структуре твердых растворов $Ba_2In_{2-x}Al_xO_5$ занимает тетраэдрические позиции и не

может реализовать октаэдрическое окружение, то во влажной атмосфере только оставшиеся тетраэдры, занятые In^{3+} , оказываются доступными для диссоциативного поглощения молекул воды. Исходя из этого, был рассчитан предел гидратации, который хорошо описывает экспериментальные данные (рис. 3). По данным ИК-спектроскопии вода в структуре твердых растворов $Ba_2In_{2-x}Al_xO_5$ присутствует в форме энергетически неэквивалентных OH^- -групп (рис. 4).

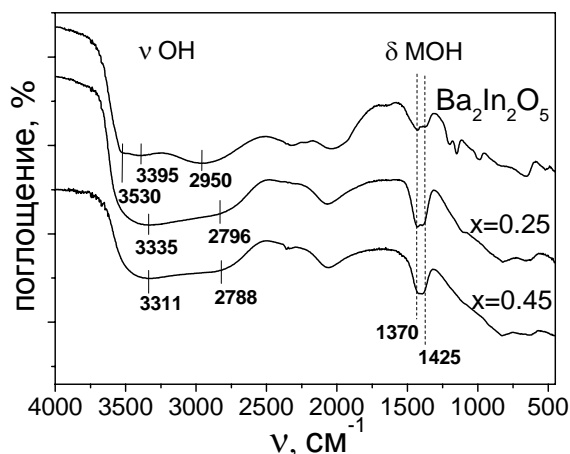


Рис. 4. ИК-спектры гидратированных твердых растворов $Ba_2In_{2-x}Al_xO_5 \cdot nH_2O$

При введении алюминия происходит существенное увеличение проводимости твердых растворов по сравнению с недопированным $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (рис. 5). Скачок на температурной зависимости проводимости, обусловленный фазовым переходом порядок-беспорядок, смещается в область низких температур и постепенно сглаживается. Влияние влажности атмосферы начинает сказываться при температурах ниже 600°C и проявляется в увеличении общей электропроводности (на ~ 1.5 порядка величины при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$).

Концентрационная зависимость проводимости как в сухой, так и во влажной атмосфере проявляет монотонный характер (рис. 6) и может быть объяснена следующим образом.

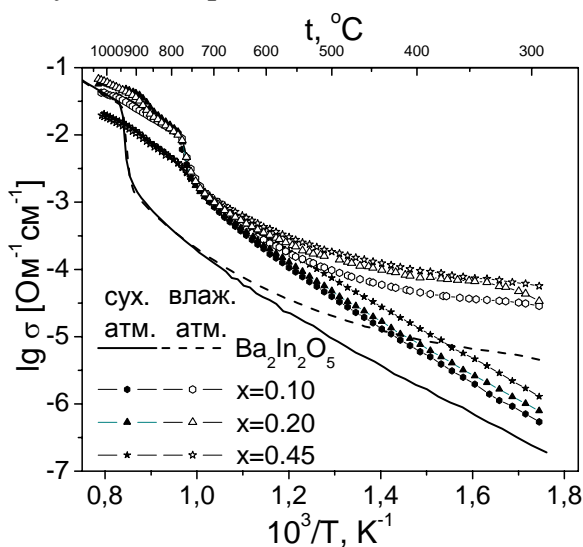


Рис. 5. Температурные зависимости общей электропроводности $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ для $x=0.00$; 0.10 ; 0.20 ; 0.45 в атмосферах различной влажности

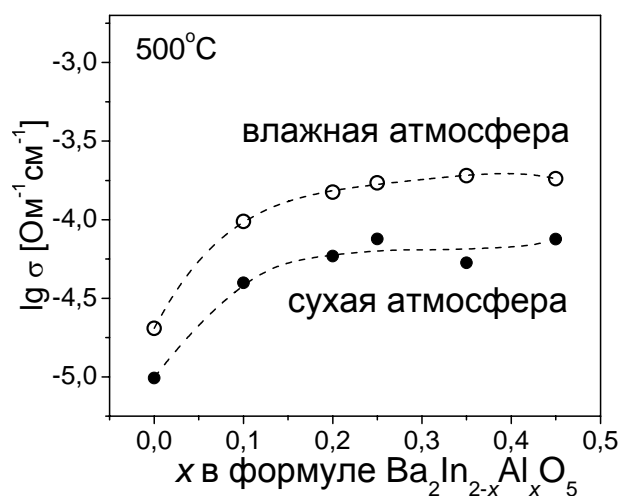


Рис. 6. Концентрационная зависимость общей электропроводности твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$

С одной стороны, при введении алюминия уменьшаются орторомбические искажения структуры, и вакансии кислорода распределяются статистически. Как следствие – повышается подвижность ионов кислорода, и электропроводность растет ($0.00 \leq x \leq 0.20$). С другой стороны, с ростом x (при увеличении доли тетраэдров $[\text{AlO}_4]$) увеличивается доля связей $\text{Al}-\text{O}$ с меньшей длиной и большей энергией связи по сравнению со связью $\text{In}-\text{O}$, что обуславливает уменьшение подвижности ионов кислорода. Очевидно, что в области $0.20 \leq x \leq 0.45$ оба фактора “уравновешивают” друг друга, и значение величины электропроводности сохраняются приблизительно на одном уровне.

При введении Al^{3+} на место In^{3+} в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ характер проводимости не меняется: электропроводность твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ в сухой атмосфере определяется переносом ионов кислорода и электронных носителей p -типа (рис. 7). При разупорядочении кислородных вакансий с увеличением температуры возрастают как доля, так и величина ионной составляющей проводимости (рис. 8). Во влажной

атмосфере ниже 800°C доля ионной составляющей проводимости значительно увеличивается, что обусловлено появлением протонного вклада.

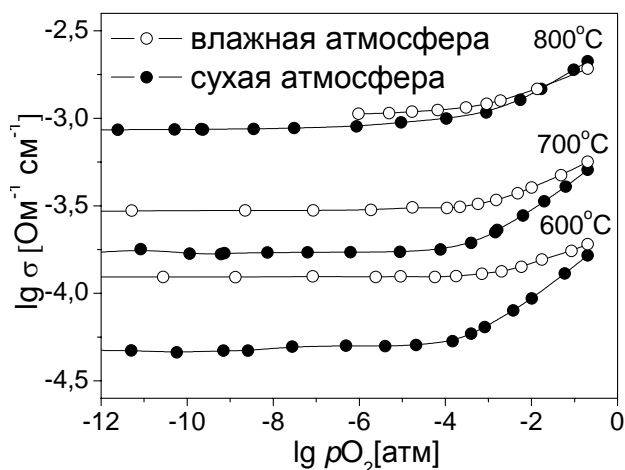


Рис. 7. Зависимость общей электропроводности твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_5$ от парциального давления кислорода в сухой и влажной атмосферах

Считая, что уровень кислородно-ионной проводимости в атмосферах с различной влажностью не меняется, был проведен расчет протонной проводимости

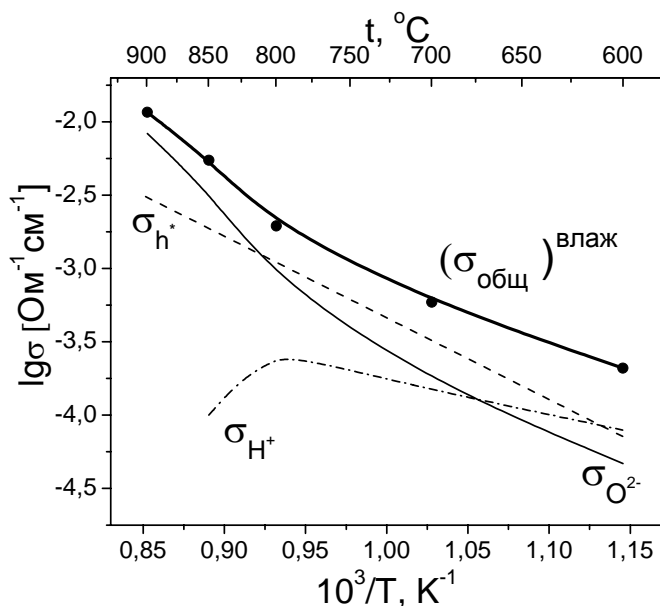


Рис. 9. Температурные зависимости рассчитанных значений парциальных проводимостей для твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_5$ для влажной атмосферы: общая электропроводность во влажной атмосфере – $(\sigma_{\text{общ}})_{\text{влаг}}$, кислородно-ионная ($\sigma_{\text{O}^{2-}}$), протонная (σ_{H^+}) и дырочная (σ_{h^+}) составляющие

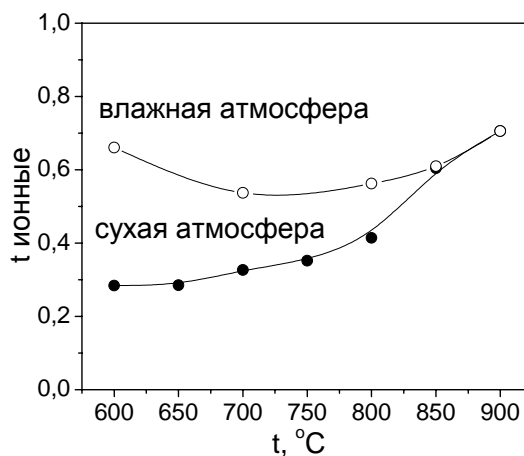


Рис. 8. Температурная зависимость ионных чисел переноса твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_5$

по разности ионной проводимости во влажной и сухой атмосфере. Температурные зависимости рассчитанных значений парциальных проводимостей представлены на рис.9.

Температурные зависимости дырочной и кислородно-ионной составляющей проводимости ниже 750°C носят линейный характер. При температурах 750-850°C наблюдается переходная область, где кислородно-ионная проводимость резко возрастает, как результат фазового перехода. Ниже 800°C в структуре появляются протоны, и с 600°C протонный перенос становится доминирующим.

В четвертой главе представлены данные по изучению структурных особенностей и транспортных свойств твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ в атмосферах различной влажности.

По данным РФА твердые растворы формируются в области составов $0.00 \leq x \leq 0.67$, то есть до полного заполнения вакансий кислорода в соответствии с формулой $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}[\text{V}_\text{O}]_{1-3x/2}$. С ростом содержания допанта возрастает

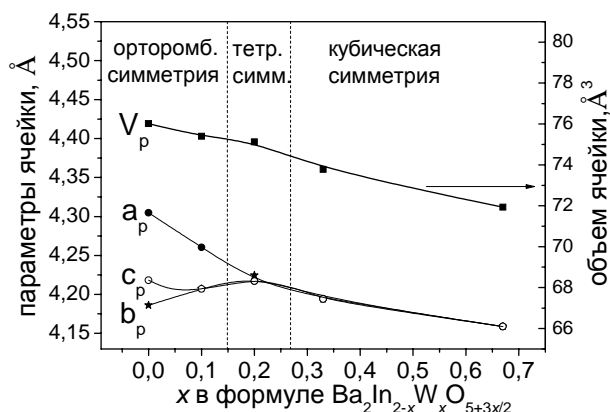


Рис. 10. Параметры и объем элементарной ячейки твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$, приведенные к параметрам кубической перовскитной ячейки

симметрия структуры: орторомбическая, пр.гр. $Icmm$ ($x=0.10$) \rightarrow тетрагональная, пр.гр. $I4cm$ ($x=0.20$) \rightarrow кубическая, пр.гр. $Pm3m$ ($x=0.33$ и $x=0.67$), при этом уменьшается объем элементарной ячейки (рис. 10). Рост симметрии структуры при гетеровалентном замещении $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{In}^{3+}$ объясняется уменьшением количества вакансий кислорода, что обуславливает их статистическое расположение. Кроме этого, введение допанта меньшего радиуса способствует тому, что кубическая структура становится

геометрически предпочтительной, о чем свидетельствует приближение параметров c/a и фактора толерантности к 1. Обработка данных рентгеновского анализа проводилась также методом полнопрофильного анализа Ритвельда, что показано на примере состава $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$ в таблице 1. Поглощение воды сопровождается переходом структуры в тетрагональную симметрию (пр. гр. $P4/mmm$).

Таблица 1 – Координаты и изотропные тепловые параметры атомов твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$

Пространственная группа $Icmm$, орторомбическая симметрия

Параметры элементарной ячейки:

$a=6.025(0)$ Å; $b=16.828(8)$ Å; $c=5.949(5)$ Å

$V=603.2(4)$ Å³

Атом	Позиция	Координаты атомов			Коэффициент заполнения	Тепловые параметры $\times 100, \text{Å}^2$
		x	y	z		
Ba	8h	0.501(0)	0.616(7)	0	1	0.92(5)
In1	4a	0	0	0	1	1.1(4)
In2 / W	4e	0.483(4)	0.25	0.50	0.9 / 0.1	1.5(6)
O1	8g	0.25	0.999(6)	0.25	1	2.1(6)
O2	8h	0.007(2)	0.135(1)	0	1	3.4(2)
O3	8i	0.641(8)	0.25	0.144(8)	0.47(3)	4.2(5)
O4	4c	0.25	0.25	0.25	0.18(1)	1.7(7)

$R_{wp}=9.50\%$ $R_p=7.46\%$ $\chi^2=2.68$

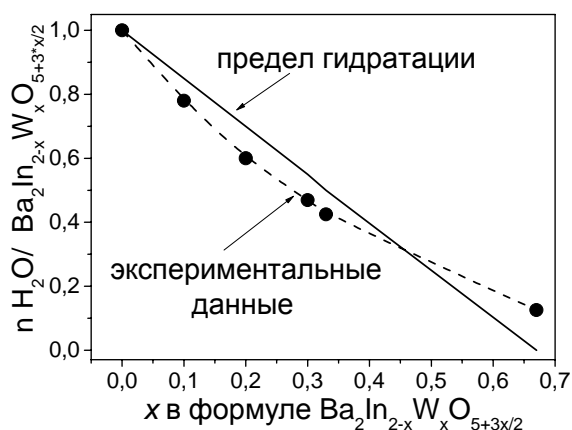


Рис. 11. Зависимость степени гидратации от состава твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (табл.1). Следовательно, все In^{3+} -тетраэдры сохраняют способность к трансформации в октаэдры при поглощении паров воды. Методом ИК-спектроскопии определено, что вода в структуре твердых растворов находится в форме энергетически неэквивалентных OH^- -групп.

Для твердых растворов с содержанием вольфрама $x=0.10-0.33$ при температуре ниже 900°C в сухой атмосфере наблюдается заметное увеличение электропроводности в сравнении с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (рис. 12). Влияние влажности атмосферы начинает сказываться при температурах ниже 700°C и проявляется в существенном увеличении общей электропроводности (на ~ 0.7 порядка величины).

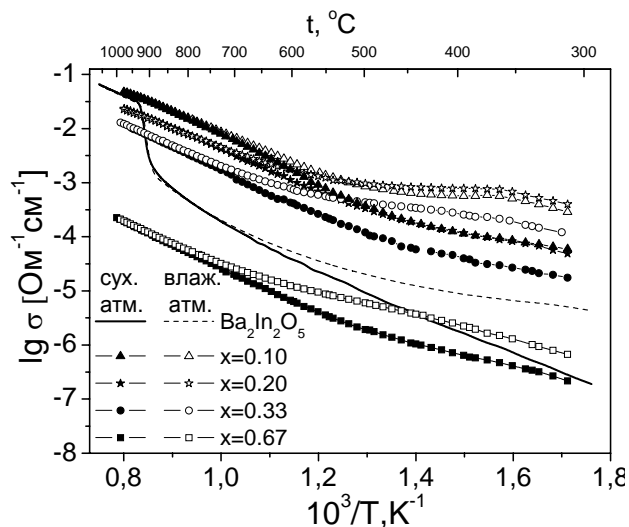


Рис. 12. Температурные зависимости общей электропроводности твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ в атмосферах различной влажности

По данным ТГ установлено, что степень гидратации снижается с ростом содержания вольфрама и хорошо согласуется с теоретическим пределом гидратации, соответствующий концентрации вакансий кислорода (рис. 11). Данный факт объясняется тем, что вольфрам в структуре твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ занимает октаэдрические позиции, что подтверждено методом КР-спектроскопии и результатами полнопрофильного анализа Ритвельда

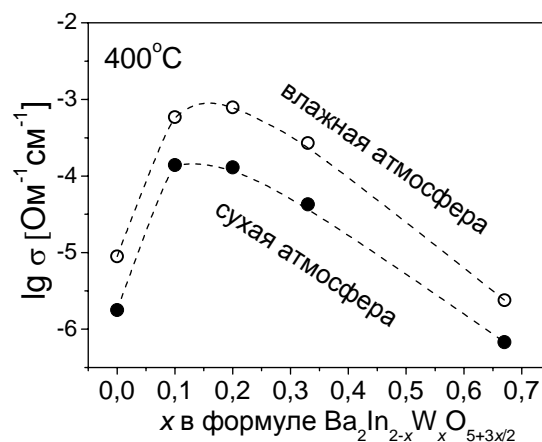


Рис. 13. Зависимость общей электропроводности от состава твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ в атмосферах различной влажности

На концентрационных зависимостях общей электропроводности наблюдается резкое увеличение ~ 2 порядка величины при $x=0.10-0.20$ (рис. 13).

Для установления доминирующего типа носителей было проведено измерение электропроводности от парциального давления кислорода. Для всех образцов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ полученные зависимости носят сходный характер: положительный

наклон в области высоких давлений кислорода, свидетельствующий о наличии электронного вклада p -типа, переходящий в плато в области средних и низких давлений кислорода. С повышением содержания вольфрама вплоть до $x=0.33$ наклон зависимости " $\lg\sigma - \lg pO_2$ " в области высоких давлений кислорода для твердых растворов $0.10 \leq x \leq 0.33$ изменяется незначительно: от $\sim 1/32$ до $\sim 1/18$ (рис. 14). При переходе к образцу с $x=0.67$ наклон возрастает до $\sim 1/5$, что обусловлено увеличением вклада дырочной проводимости. Ионные числа переноса ниже 900°C для твердых растворов с $x=0.10-0.33$ значимо возрастают по сравнению с недопированным $Ba_2In_2O_5$ (рис. 15).

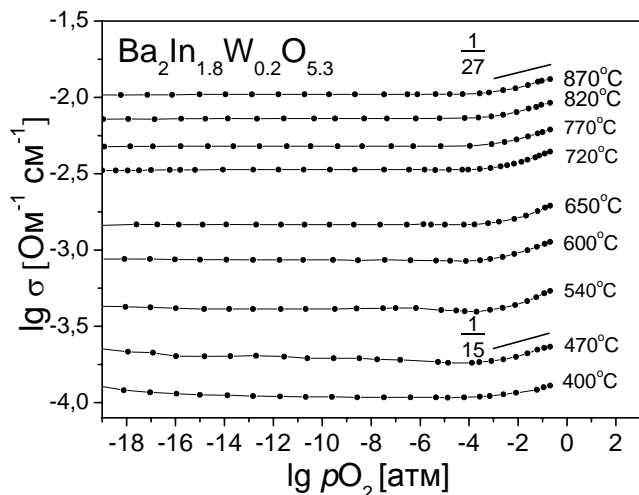


Рис. 14. Зависимость общей электропроводности твердого раствора $Ba_2In_{1.8}W_{0.2}O_{5.3}$ от парциального давления кислорода при различных температурах

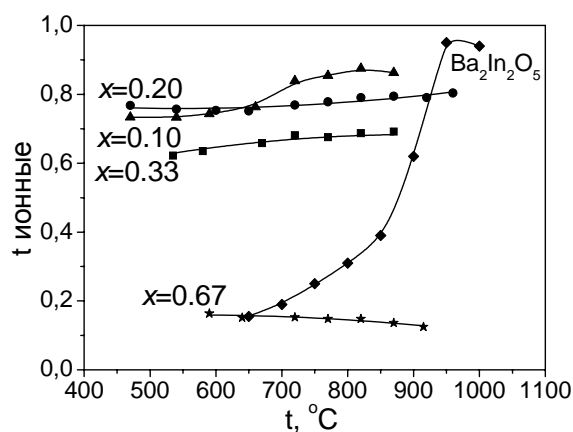


Рис. 15. Зависимость ионных чисел переноса твердых растворов $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$ от температуры в сухой атмосфере

Зависимость ионной составляющей проводимости от концентрации допанта в сухой атмосфере проходит через максимум (рис. 16), что обусловлено изменением подвижности ионных носителей тока. Наличие максимума на концентрационных зависимостях подвижностей вакансий кислорода (рис. 17) можно объяснить влиянием двух противоположных факторов.

(1) С одной стороны, при увеличении содержания вольфрама происходит повышение симметрии структуры твердых растворов, и вакансии кислорода распределяются статистически, вследствие чего происходит увеличение подвижности ионов кислорода. Этот фактор обуславливает значительный рост ионной электропроводности в интервале значений $x \leq 0.10$.

(2) С другой стороны, введение вольфрама (+6) на место индия (+3) вызывает компенсацию избыточного заряда вольфрама дополнительными атомами кислорода, что приводит к сокращению количества вакансий кислорода. Кроме того, увеличение доли связей W–O с меньшей длиной и большей энергией связи по сравнению с In–O приводит к повышению энергии миграции ионов кислорода и к понижению подвижности ионов кислорода, соответственно, ионной проводимости. Эти факторы преобладают в области высоких концентраций допанта.

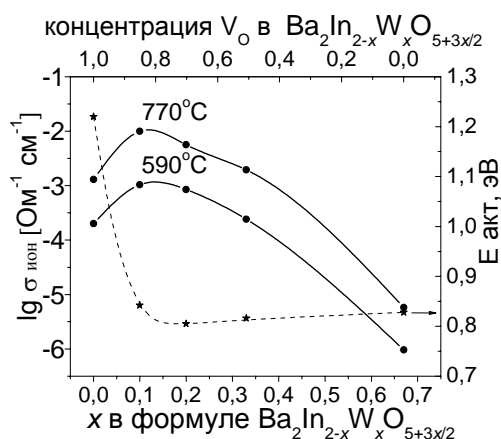


Рис. 16. Концентрационная зависимость кислородно-ионной проводимости и энергии активации для твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ в сухой атмосфере

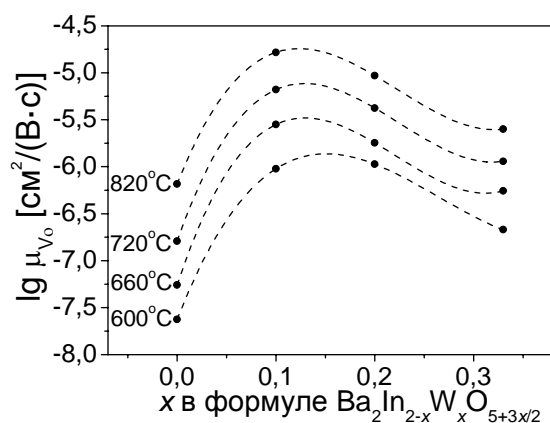


Рис. 17. Концентрационная зависимость подвижности вакансий кислорода для твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ в сухой атмосфере

Влияние влажности атмосферы на проводимость наблюдается при температурах ниже 800°C . Во влажной атмосфере наклон зависимостей " $\lg \sigma - \lg p\text{O}_2$ " в области высоких давлений кислорода уменьшается; проводимость в области плато возрастает, причем этот эффект тем больше, чем ниже температура (рис. 18), что обусловлено появлением протонных носителей тока.

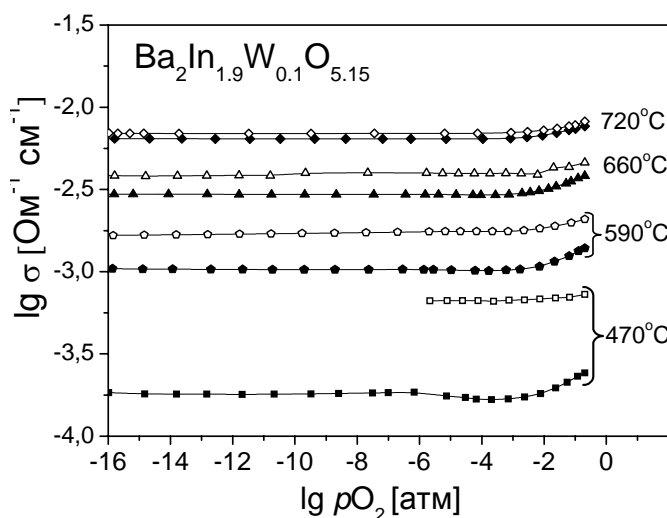


Рис. 18. Зависимость общей электропроводности твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$ от парциального давления кислорода в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосферах

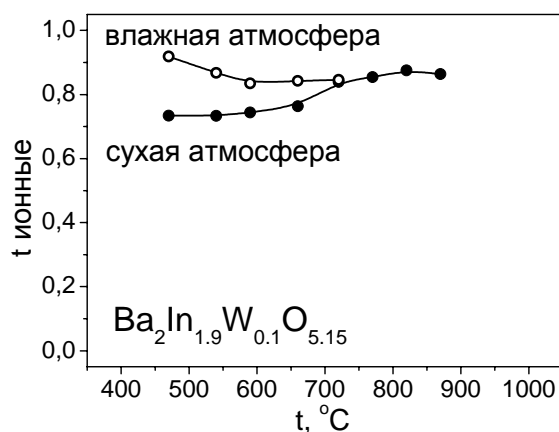


Рис. 19. Температурная зависимость ионных чисел переноса твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$

На рис. 19 приведены температурные зависимости чисел переноса ионов на примере $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$ в сухой и влажной атмосферах. Во влажной атмосфере ниже $700\text{--}800^\circ\text{C}$ (в зависимости от величины x) вклад ионной составляющей возрастает. Рост значений ионных чисел переноса при увеличении влажности атмосферы обусловлен появлением протонного вклада.

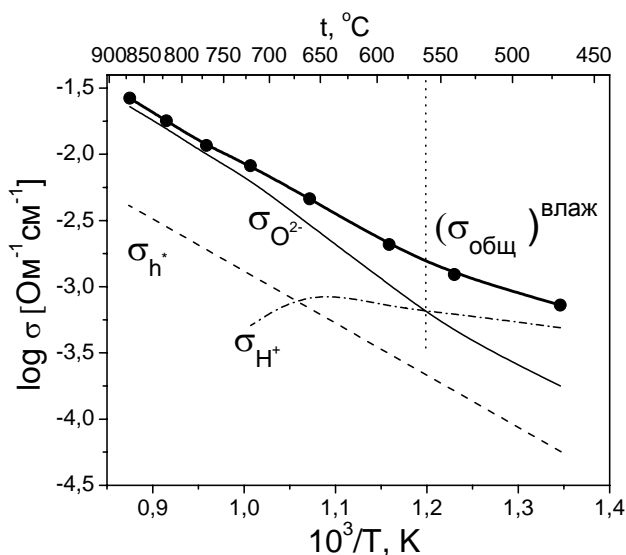


Рис. 20. Температурные зависимости рассчитанных значений парциальных проводимостей для $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$: общая электропроводность во влажной атмосфере – $(\sigma_{\text{общ}})^{\text{влаж}}$, кислородно-ионная ($\sigma_{\text{O}^{2-}}$), протонная (σ_{H^+}) и дырочная (σ_{h^+}) составляющие

550°C с шагом 50°C и интервале парциальных давлений паров воды $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$ атм. Для температур выше 300°C при увеличении $p_{\text{H}_2\text{O}}$ проводимость линейно возрастает (рис. 21). Для каждой температуры были получены релаксационные зависимости проводимости при ступенчатом повышении парциального давления паров воды над образцом. Исследуемый образец показал стабильные, воспроизводимые характеристики. При установлении равновесного значения $p_{\text{H}_2\text{O}}$ стабилизация величины проводимости происходит достаточно быстро – в течение нескольких минут. Наблюдалась хорошая обратимость значений общей проводимости при смене $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (рис. 22).

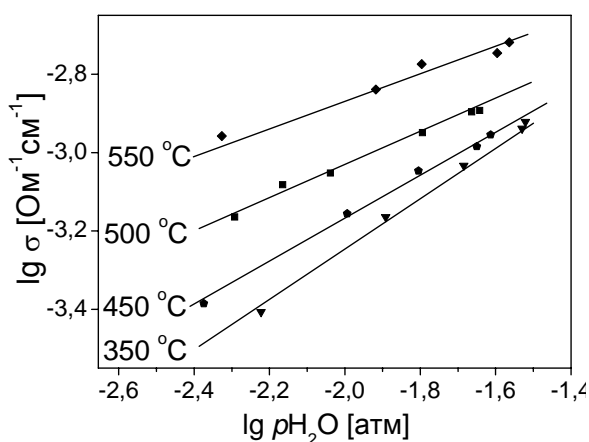


Рис. 21. Изотермы проводимости для твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$, полученные при ступенчатом повышении парциального давления паров воды

Дифференциация проводимости на парциальные вклады показана на примере состава $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.15}$. Температурные зависимости рассчитанных значений парциальных проводимостей представлены на рис. 20. Во всем температурном интервале преобладает ионная проводимость, которая при температурах выше 560°C определяется кислородно-ионным переносом, а ниже 560°C – доминирующим протонным.

Были проведены тестовые испытания керамики состава $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ в качестве пароводяного сенсора резистивного типа. Тестирование проводилось в течение ~2000 часов в диапазоне температур 300-

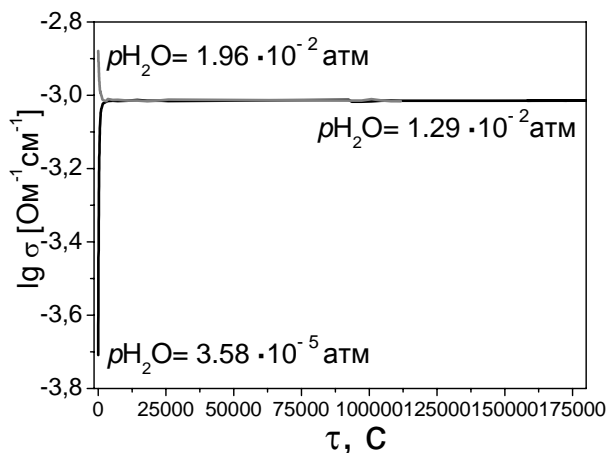


Рис. 22. Релаксационные зависимости проводимости для твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ при 400°C

В пятой главе описаны исследования структуры, термических и электрических свойств образцов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+x}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$).

РФА показал, что составы при $x = 0.00$ и 1.00 однофазны: $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ($x=0.00$) характеризуется структурой браунмиллерита с орторомбической симметрией; $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ и $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ ($x = 1.00$) – структурой кубического одинарного (пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $a=4.142 \text{ \AA}$) и двойного перовскита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a=8.279 \text{ \AA}$), соответственно. Образцы с $0.10 \leq x \leq 0.85$ – не однофазны и содержат фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и Ba_2InMO_6 в разных количественных соотношениях в зависимости от значения параметра x : $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+x} \equiv (1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x \text{Ba}_2\text{InMO}_6$.

В настоящей работе были впервые изучены электрические свойства фаз Ba_2InMO_6 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$). Во всем исследованном температурном интервале электропроводность Ba_2InMO_6 имеет низкие значения и не превышает проводимость $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (рис. 23). Наблюдается небольшое увеличение электропроводности Ba_2InMO_6 во влажной атмосфере при температурах ниже 700°C . Общая проводимость Ba_2InMO_6 носит смешанный ионно-электронный характер (рис. 24). В сухой атмосфере на воздухе преобладает электронная проводимость p -типа, во влажной атмосфере при 520°C вклад ионной составляющей возрастает до $\sim 60\%$ за счет появления протонного переноса.

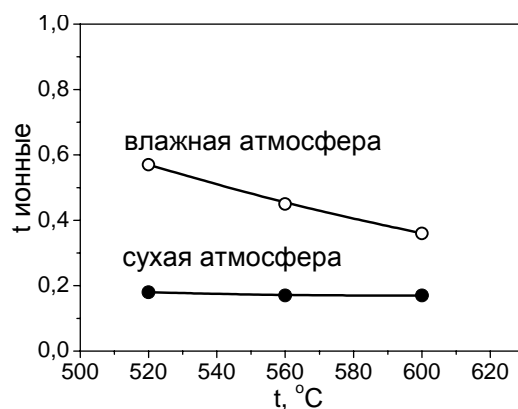
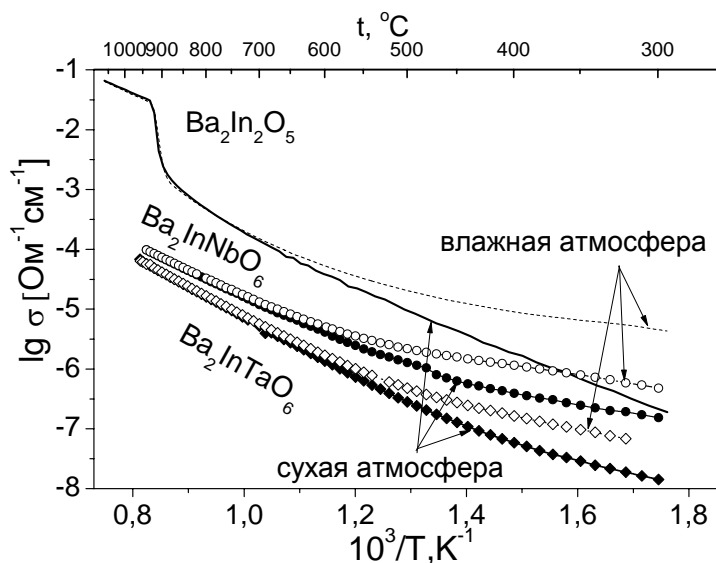


Рис. 23. Температурные зависимости общей электропроводности фаз Ba_2InMO_6 в сравнении с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ в атмосферах различной влажности

Рис. 24. Температурная зависимость ионных чисел переноса для $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$

По данным сканирующей электронной микроскопии гетерофазные образцы $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x \text{Ba}_2\text{InMO}_6$ мелкокристаллические, неоднородные. Зерна имеют разную форму и размеры, для композитов с малым содержанием кубической фазы Ba_2InMO_6 различаются зерна субмикронных размеров (рис. 25).

Характер взаимного распределения компонентов в системе « $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – Ba_2InMO_6 » обусловлен наличием эвтектики. На рис. 26 представлены результаты ДСК-исследований композита $0.5\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. При температурах выше

1200°C наблюдается два пика, воспроизводящихся при нагреве-охлаждении. Температура первого из них (1355°C) сохраняется постоянной для всех композитов и отвечает температуре эвтектики, второй пик при более высокой температуре соответствует плавлению композита.

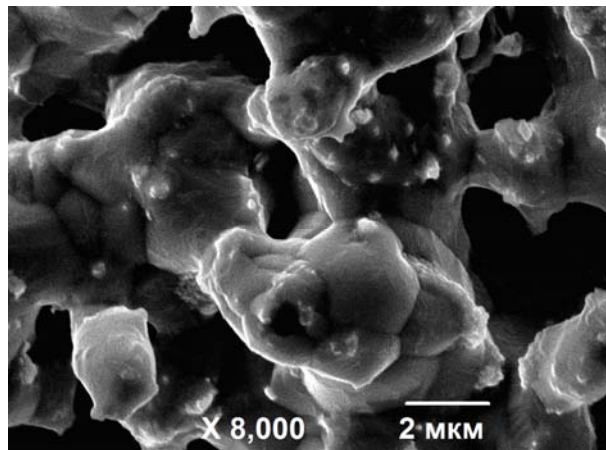


Рис. 25. Общий вид скола таблетки $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ (во вторичных электронах, при 8000-кратном увеличении)

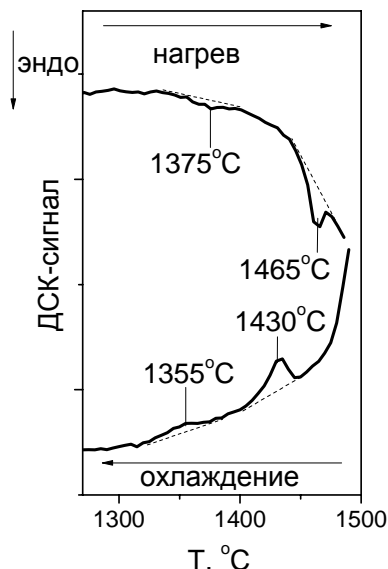


Рис. 26. ДСК-исследования на примере композита $0.5\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (штрихами показана базовая линия)

Концентрационная зависимость проводимости систем $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$ в сухой и влажной атмосферах носит немонотонный характер: при малых значениях x электропроводность существенно возрастает и на 1-2 порядка превышает значения, полученные для фаз $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и Ba_2InMO_6 (рис. 27).

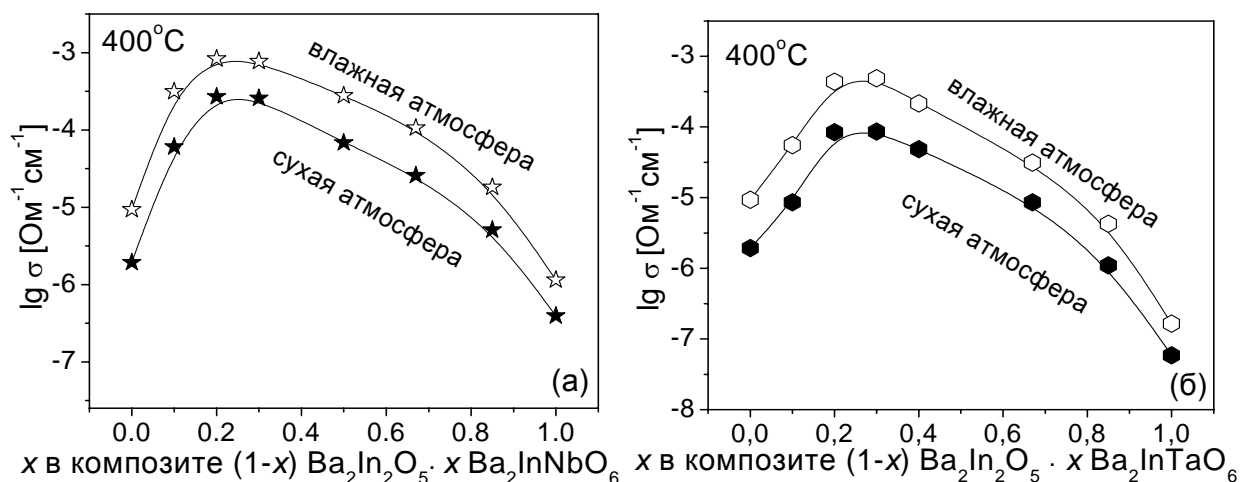


Рис. 27. Концентрационные зависимости общей электропроводности образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$: (а) $M = \text{Nb}$; (б) $M = \text{Ta}$; в атмосферах различной влажности

Очевидно, что общая электропроводность гетерофазных систем не является суммой проводимостей составляющих их фаз, а обусловлена наличием в системах $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$ композитного эффекта. В процессе приготовления композитов термообработку вели выше температуры эвтектики, что обеспечивало

формирование особой микроструктуры. Композиты, полученные при температуре 1300°C, то есть, ниже температуры эвтектики, имели проводимость на 0.5 порядка величины ниже. Это подтверждает роль дисперсности системы в формировании высокой ионной проводимости.

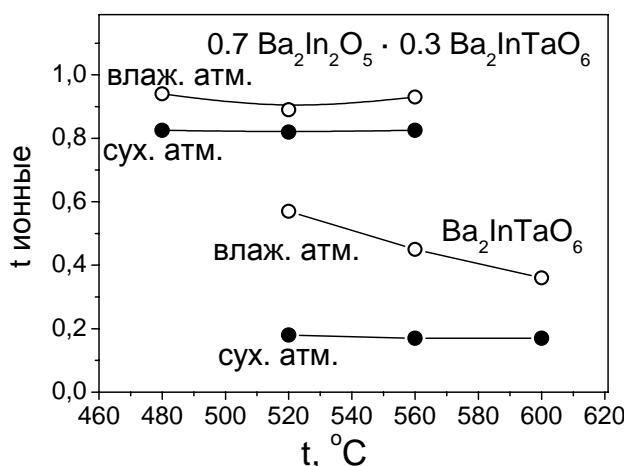


Рис. 28. Температурная зависимость ионных чисел переноса для образца $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ и фазы $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$

в сухой атмосфере электропроводности наиболее высокопроводящих твердых растворов и гетерофазных образцов не уступают стабилизированному оксиду циркония, а во влажной – сопоставимы с электропроводностями известных протонных проводников – допированных цератов бария и стронция.

Изовалентное допирование $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{In}^{3+}$ позволяет существенно (~0.7 порядка величины для твердых растворов $x=0.20-0.45$) увеличить проводимость по сравнению с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. При гетеровалентном допировании $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{In}^{3+}$ рост проводимости составляет ~1.5–2 порядка величины для $x=0.10-0.20$. Эффективнее всего оказался метод создания композитов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$): при добавке 20–30 мол% фазы Ba_2InMO_6 рост проводимости составил ~2–3 порядка величины (при 300°C).

Таким образом, при гомогенном допировании ионами меньшего размера увеличение электропроводности происходит за счет роста подвижности ионов кислорода вследствие стабилизации структуры со статистическим распределением кислородных вакансий. Различия в координационных тенденциях In и допанта обуславливают их преимущественное распределение в определенных позициях – тетраэдрических или октаэдрических. Возможность трансформации координационно ненасыщенных полиэдров (тетраэдров) в октаэдры при поглощении воды из газовой фазы может обеспечить появление протонов в структуре сложных оксидов и формирование протонной проводимости как объемного свойства фазы.

Исследования проводимости в зависимости от парциального давления кислорода показали, что гетерофазные образцы обладают смешанным ионно-электронным типом проводимости. Во влажной атмосфере растет доля ионного переноса за счет появления протонной составляющей. Для составов из области с наибольшей проводимостью установлен доминирующий ионный характер (рис. 28).

В шестой главе проведено сопоставление полученных данных по электропроводности. Показано, что в

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что введение допантов Al^{3+} и W^{6+} приводит к образованию твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5[\text{V}_\text{o}]_1$ ($0.00 \leq x \leq 0.45$) и $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}[\text{V}_\text{o}]_{1-3x/2}$ ($0.00 \leq x \leq 0.67$), соответственно. При этом происходит стабилизация более высокосимметричной модификации, характеризующейся статистическим расположением вакансий кислорода. В квазибинарной системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ - Ba_2InMO_6 ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) отсутствуют области заметной растворимости компонентов, характер взаимодействия эвтектический.

2. Установлено, что твердые растворы $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ способны к обратимому поглощению паров воды. В процессе гидратации в структуре образуются энергетически неэквивалентные OH^- - группы и происходит изменение симметрии ячейки. Степень гидратации уменьшается с ростом x и зависит от координационных предпочтений ионов-допантов.

3. Изучены транспортные характеристики твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ при вариации температуры, $p\text{O}_2$, $p\text{H}_2\text{O}$, что позволило провести разделение общей проводимости на составляющие и выявить закономерности ионного транспорта. Показано, что при увеличении концентрации допантов Al^{3+} и W^{6+} происходит существенное увеличение общей электропроводности твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ (на 0.7–2 порядка величины) по сравнению с недопированным $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, что связано с увеличением подвижности носителей тока в результате стабилизацией структуры с более высокой симметрией. Во влажной атмосфере протонный перенос доминирует ниже 600°C .

4. На основе комплексного физико-химического исследования композитов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) впервые обнаружено, что электропроводность гетерофазных образцов существенно превышает проводимость составляющих их фаз - $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и Ba_2InMO_6 (для составов $x=0.20$ – 0.30 – на 2-3 порядка величины), что является следствием композитного эффекта. Впервые изучены электрические свойства перовскитов Ba_2InMO_6 ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) и установлено, что в окислительных условиях они обладают смешанной ионно-дырочной проводимостью.

5. Проведено тестирование керамики состава $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ в качестве электролита для сенсора влажности. Высокая чувствительностью проводимости к присутствию паров воды в атмосфере, стабильные и воспроизводимые характеристики, хорошая обратимость значений при смене $p\text{H}_2\text{O}$ позволяют рекомендовать данный состав для создания высокотемпературного пароводяного сенсора резистивного типа в интервале рабочих температур 350 – 550°C , $3.5 \cdot 10^{-3} \leq p\text{H}_2\text{O} \leq 2 \cdot 10^{-2}$ атм, при $p\text{O}_2=0.21$ атм.

6. Показано, что проводимость твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ ($0.20 \leq x \leq 0.45$), $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ ($0.10 \leq x \leq 0.20$) и композитов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$, $0.20 \leq x \leq 0.30$) сопоставима с проводимостью известных протонных и кислородно-ионных электролитов, что позволяет рассматривать их как перспективные электролиты для создания на их основе различных электрохимических устройств.

Список цитированной литературы

1. Hariharan R. A novel perovskite-based proton conductor for solid oxide fuel cells [Text] / R. Hariharan, T.R.S. Prasanna, P. Gopalan // Scripta Materialia. – 2012. – V.66. – P.658–661.
2. Malavasi L. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features [Text] / L. Malavasi, C.A.J. Fisher, M.S. Islam // Chem. Soc. Rev. –2010. – V.39. – P.4370–4387.
3. Kreuer K.D. Proton-conducting oxides [Text] / K.D. Kreuer // Annu. Rev. Mater. Res. – 2003. – N.33. – P.333–359.
4. Hibino M. Single Chamber Solid Oxide Fuel Cell Using BaLaIn₂O_{5.5} Electrolyte [Text] / M. Hibino, D. Michiba, K. Kanatani, H. Suzuki, T. Yao // Advances in Science and Technology. – 2006. – V.45. – P.1875– 878.
5. Догодаева Е.Н. Высокотемпературные протонные и смешанные проводники на основе перовскитоподобных оксидных фаз со структурным разупорядочением [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Догодаева Екатерина Николаевна. – Екатеринбург, – 2010.
6. Пономарева В.Г. Среднетемпературные протонные проводники на основе CsH₂PO₄ и модифицированного диоксида кремния / В.Г. Пономарева, Е.С. Шутова // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. – № 5. – С. 547-553.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов:

1. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Кочетова Н.А., Анимича И.Е., Горбунова Е.М. Твердые растворы Ba₂(In_{1-x}Al_x)₂O₅: эволюция структуры и процессы гидратации // Журнал Физической химии. – 2011. – Т.85. – №10. – С.1816-1821.
2. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.) Структура и электрические свойства гетерофазной системы (1-x)Ba₂In₂O₅·xBa₂InTaO₆ // Альтернативная энергетика и экология. – 2011. – №6. – с.21-24.
3. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.) Изменение структуры и электрических свойств кислородно-протонного проводника Ba₂In₂O₅ при гетеровалентном замещении W⁶⁺ → In³⁺ // Альтернативная энергетика и экология. – 2012. – №1. – С.12-16.
4. Кочетова Н.А., Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Анимича И.Е. Электрические свойства твердых растворов Ba₂(In_{1-x}Al_x)₂O₅ // Электрохимия. – 2013. – Т.49. – №2. – С.194–198.

Другие публикации

5. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Печерских Н.А., Кочетова Н.А. Электрические свойства твердых растворов Ba₂(In_{1-y}Al_y)₂O₅ 0<y≤0.33 // Тезисы докладов XVIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2008. С.266-267.

6. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Печерских Н.А. Твердые растворы $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-y}\text{Al}_y)_2\text{O}_5$: структурные особенности, кислородно-ионная и протонная проводимость // Труды международной молодежной научной конференции «XVI Туполевские чтения». Казань. 2008. С.180-182.
7. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Кочетова Н.А. Оптимизация структуры и электрических свойств кислородно-протонного проводника $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ методами изовалентного и гетеровалентного допирования // Тезисы докладов XIX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2009. С.214-215.
8. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.) Изменение структуры и электрической проводимости сложного оксида $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ при изовалентном допировании катионной подрешетки // Тезисы докладов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 2010.
9. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Белова К.Г., Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Структура, взаимодействие с водой и электрические свойства твердых растворов на основе сложного оксида $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // Тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2010. С.209-210.
10. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Белова К.Г., Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Подходы к стабилизации высокопроводящей модификации сложного оксида $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // Тезисы докладов Региональной молодежной научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». Улан-Удэ. 2010. С.50-52.
11. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Свойства сложнооксидных фаз $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}$) // 10-е совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Черноголовка. 2010. С.94.
12. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Белова К.Г., Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Влияние изо- и гетеровалентного замещения на структуру и транспортные свойства сложного оксида $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // Тезисы докладов VI российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики». Санкт-Петербург. 2010. С.99-100.
13. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Белова К.Г., Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Твердые растворы $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+\delta}$: возможность внедрения воды в структуру и электрические свойства // Тезисы докладов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 2011.
14. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Белова К.Г., Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Изменение структуры и свойств $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ при частичном замещении позиций In^{3+} на W^{6+} // Тезисы Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2011. С.320-322.
15. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Белова К.Г., Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Синтез и свойства сложнооксидных систем $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) // Тезисы

докладов XXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2011. С.322-323.

16. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Белова К.Г., Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Термические и электрические свойства двухкомпонентных систем $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) // Тезисы докладов Региональной молодежной научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». Улан-Удэ. 2011. С.48-49.

17. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Белова К.Г., Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Парциальные проводимости (O^{2-} , H^+ , h^+), термические и спектроскопические свойства твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($M = \text{Al}^{3+}, \text{W}^{6+}$) // Тезисы докладов Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики». Черноголовка. 2011. С.148.

18. N. Kochetova, I. Animitsa, I. Spesivtseva (I. Alyabysheva). Water intercalation and proton conductivity in Tungsten-doped barium indate // Appendix to the Book of Abstracts presented at 18th International Conference on Solid State Ionics. 2011. Warszawa. Poland. P. 5.

19. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Белова К.Г., Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Гетерогенное допирование как возможность влияния на фазовый переход «порядок-беспорядок» в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // Труды XIII Международного междисциплинарного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». г. Ростов-на-Дону - п. Лоо. 2011. том 2. С.121-123.

20. Белова К.Г., Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Стабилизация разупорядоченной структуры $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ путем изо- и гетеровалентного допирования // Труды XIII Международного междисциплинарного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». г. Ростов-на-Дону - п. Лоо. 2011. том 1. С.63-66.

21. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Белова К.Г., Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Исследование структуры и свойств гетерофазных систем $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) // Труды VIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики - ЭХЭ-2011». г. Саратов. 2011. С.394-397.

22. Белова К.Г., Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Свойства твердых растворов на основе кислородно-протонного проводника $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // Молодежная конференция «Международный год химии». Казань. 2011. С.12-13.

23. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Белова К.Г., Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Особенности структуры и электрические свойства композитов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) // Тезисы докладов XI Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2012». Екатеринбург. 2012. С.170.

24. Белова К.Г., Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Кислородно-ионная и протонная проводимость твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+\delta}$ // Тезисы докладов XI Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2012». Екатеринбург. 2012. С.17.

25. Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Белова К.Г., Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Протон-проводящая керамика $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ как электролит для датчика влажности // Тезисы докладов XXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». г. Екатеринбург. 2012. С.297-298.
26. Белова К.Г., Спесивцева И.В. (Алябышева И.В.), Кочетова Н.А., Анимица И.Е. Электрические свойства $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ при стабилизации разупорядоченной структуры. Возможность практического применения // Труды XV международного междисциплинарного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» г. Ростов-на-дону - п. Лоо. 2012. С.27-30.